

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-283369

(43)公開日 平成6年(1994)10月7日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 G 4/12

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

3 4 3

3 6 4

審査請求 有 請求項の数 5 FD (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平5-91904

(22)出願日

平成5年(1993)3月29日

(71)出願人 593124314

サイエツクス株式会社

東京都港区南青山6丁目7番5号

(72)発明者 高橋 靖典

東京都世田谷区等々力2-5-20

(74)代理人 弁理士 青麻 昌二

(54)【発明の名称】 誘電粉体積層コンデンサの製造法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、熱処理温度が低く、内部電極材料として安価な銅合金又はニッケル合金を使用できる小型で大容量の誘電粉体積層コンデンサの製造法を提供することを目的とする。

【構成】 本発明にかかる誘電粉体積層コンデンサの製造法は、金属微粉末の表面に誘電体皮膜を設けて誘電粉体とし、その誘電粉体に有機バインダを添加し混練したペーストより薄膜状シートを形成し、その薄膜状シートの表面に電極となる金属の微粉末を含むペーストを塗布・乾燥したものを積層し、その積層シートをガラス微粉末に有機バインダを添加し混練したペーストより形成される薄膜状ガラスシートの間に挟んだ状態で圧着し、次いで加熱処理することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属微粉末の表面に誘電体皮膜を設けて誘電粉体とし、その誘電粉体に有機バインダを添加し混練したペーストより薄膜状シートを形成し、その薄膜状シートの表面に電極となる金属の微粉末を含むペーストを塗布・乾燥したものを積層し、その積層シートをガラス微粉末に有機バインダを添加し混練したペーストより形成される薄膜状ガラスシートの間に挟んだ状態で圧着し、次いで加熱処理することを特徴とする誘電粉体積層コンデンサの製造法。

【請求項2】 金属微粉末の表面にガラス化剤を焼き付けることにより誘電体皮膜を形成する請求項1記載の誘電粉体積層コンデンサの製造法。

【請求項3】 金属微粉末の表面に皮膜形成性シリコンオイルを焼き付けることにより誘電体皮膜を形成する請求項1記載の誘電粉体積層コンデンサの製造法。

【請求項4】 金属微粉末の表面に皮膜形成性有機金属化合物を焼き付けることにより誘電体皮膜を形成する請求項1記載の誘電粉体積層コンデンサの製造法。

【請求項5】 金属微粉末の表面を酸化処理して再酸化誘電体皮膜を形成する請求項1に記載の誘電粉体積層コンデンサの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、小型で大容量のコンデンサの簡便で低コストの製造法に関するものである。小型で大容量のコンデンサとしては半導体セラミックスを用いる粒界絶縁型（B L型）コンデンサ又は積層型（M L型）コンデンサが用いられているので、先ずこれらについて説明する。

【0002】

【従来の技術】 粒界絶縁型（B L型）コンデンサは半導体セラミックスの粒界部に高絶縁性物質が一様に偏析したもので、一般的な製法としては例えばチタン酸バリウム（BaTiO₃）、チタン酸ストロンチウム（SrTiO₃）、チタン酸カルシウム（CaTiO₃）のような誘電体原料に、半導体化するに必要な微量の添加物、例えばLa、Dy、Nd、Y、Nb、Taなどの3価又は5価の金属の酸化物の所定量を添加し、ボールミルで混合・粉碎してから、PVAのような有機バインダを添加、造粒して目的の形状に成形した後所定の雰囲気中で1350～1400℃で熱処理して半導体セラミックスを得る。粒界のみを選択的に絶縁化する為に、前記半導体セラミックスの表面にスクリーン等で金属酸化物（MnO、CuO、Bi₂O₃、PbO、Tl₂O₃、Sb₂O₃、Fe₂O₃など、或はこれらの組み合わせ）よりなるドーピング剤を塗布し熱拡散する。上記金属酸化物をセラミックス組成物の中に入れておき、熱処理後熱処理を行う方法もある。最後に、その表面に電極を焼き付ける。

【0003】 一方別のタイプの大容量のセラミックコンデンサとして積層型（M L型）コンデンサがある。これ

は原料セラミック粉末をミル粉碎し、バインダを混合して泥漿とし、キャスティング成膜してセラミック生シート（グリーンシート）とし、所定形状にするためのパンチング、内部電極印刷、積層圧着、切断という工程を経て積層生チップとし、焼結、外部電極焼付又はメッキ、リード線付け、外装を行って製品とする。

【0004】 この場合焼結と内部電極の焼付は同時に行われることになるが、チタン酸バリウム（BaTiO₃）、チタン酸ストロンチウム（SrTiO₃）あるいはチタン酸カル

10 シウム（CaTiO₃）などを主成分とする原料はいずれも1300℃以上の高温で、しかも空気中で焼結する必要がある。このように高い温度で焼結する際に、内部電極材料が酸化したり、溶融したり、セラミック材料と反応したりするのを避けるためには、内部電極材料として白金、パラジウムのような高価な貴金属を使用する以外に有効な手段が見出されていない。高価な内部電極材料を使用しなければならないことが積層型コンデンサのコスト上昇を招いている。より低い温度で熱処理可能なセラミック組成物についての研究も行われているが、それでも1000℃前後での熱処理を必要としているのが現状である。また外部電極焼付は焼結後に行われる所以、積層型（M L型）コンデンサの製造においても多段階の加熱工程が必要になる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、熱処理温度が低く、内部電極材料として安価な銅合金又はニッケル合金を使用できる小型で大容量の誘電粉体積層コンデンサの製造法を提供することを目的とする。

【0006】

30 【課題を解決するための手段】 本発明に関する誘電粉体積層コンデンサの製造法は、金属微粉末の表面に誘電体皮膜を設けて誘電粉体とし、その誘電粉体に有機バインダを添加し混練したペーストより薄膜状シートを形成し、その薄膜状シートの表面に電極となる金属の微粉末を含むペーストを塗布・乾燥したものを積層し、その積層シートをガラス微粉末に有機バインダを添加し混練したペーストより形成される薄膜状ガラスシートの間に挟んだ状態で圧着し、次いで加熱処理することを特徴とする。

40 【0007】 金属微粉末としては、水銀のように液状のもの、処理温度で溶融するもの、或は誘電体皮膜形成材料と反応性のあるもの以外の金属の微粉末が使用可能で、具体的には銅、銀、金、マグネシウム、ストロンチウム、亜鉛、アルミニウム、イットリウム、ランタン、セリウム、トリウム、錫、鉛、チタン、ジルコニウム、アンチモン、ビスマス、バナジウム、クロム、モリブデン、タンクステン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金などが挙げられる。なかでも鉄、銅、ニッケル、アルミニウムなどは原料が安価に入手できるので特に好ましい。

【0008】金属微粉末の粒径は $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。粒径が大きければ一個当りの静電容量は大きくなるが、その表面に誘電体皮膜を設けてなる誘電粉体のペーストから形成される薄膜状シートの厚さが大となり、積層コンデンサの体積当りの静電容量が小さくなる傾向がある。

【0009】上記のような金属微粉末の表面に誘電体皮膜を設けて誘電粉体とする。誘電体皮膜を設ける方法としては、具体的には、1) 半導体化した微粉末の表面にガラス化剤を焼き付ける、2) 半導体化した微粉末の表面に皮膜形成性シリコーンオイルを焼き付ける、3) 半導体化した微粉末の表面に皮膜形成性有機金属化合物を焼き付ける、或は、4) 半導体化した微粉末の表面を酸化処理して再酸化誘電体皮膜を形成する、という方法が挙げられる。以下これらについて順次詳細に説明する。

【0010】ガラス化剤としては、従来一般に半導体積層コンデンサの製造においてドーピング剤として用いられている金属酸化物、例えば MnO_2 、 CuO 、 Bi_2O_3 、 PbO 、 Tl_2O_3 、 Sb_2O_3 、 Fe_2O_3 など、或はこれらの組み合わせが挙げられる。上記のような金属微粉末にガラス化剤を添加し熱処理して焼き付けることにより、ガラス化剤は金属微粉末の表面に誘電体皮膜を形成するので誘電粉体が得られる。熱処理温度はガラス化剤の種類によって異なるが、通常は空気又は不活性ガス雰囲気中で $100\sim700^\circ\text{C}$ の温度範囲とするのが適当である。ガラス化剤を用いた場合の誘電体皮膜の厚さは $0.1\sim1\text{ }\mu\text{m}$ 程度で、それよりも薄い皮膜は得られない。

【0011】シリコーンオイルとしては、金属面に焼き付けたときに皮膜を形成する性質を有するもの、例えばジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイルなどが挙げられる。必要に応じ有機溶剤を添加して粘度を適当に調整したシリコーンオイルを金属微粉末に添加し熱処理して焼き付けることによりシリコーンオイルは金属微粉末の表面に誘電体皮膜を形成するので誘電粉体が得られる。熱処理は通常空気又は不活性ガス雰囲気中で $100\sim700^\circ\text{C}$ の温度範囲で行う。シリコーンオイルを用いた場合は $5\sim10\text{ \AA}$ 程度の厚さの薄い誘電体皮膜を形成させることができる。

【0012】有機金属化合物としては、金属面に焼き付けたときに酸化物皮膜を形成する性質を有するもの、例えば有機チタン化合物、有機タンタル化合物、有機ニッケル化合物、有機珪素化合物、有機錫化合物などが挙げられる。必要に応じ有機溶剤を添加して粘度を適当に調整した有機金属化合物を金属微粉末に添加し熱処理して焼き付けることにより有機金属化合物は金属微粉末の表面に誘電体皮膜を形成するので誘電粉体が得られる。熱処理は通常空気又は不活性ガス雰囲気中で $100\sim700^\circ\text{C}$ の温度範囲で行う。有機金属化合物は一般に高価であるが、金属面に焼き付けたときに $0.1\sim1\text{ \AA}$ オーダー

4
一の非常に薄い酸化物皮膜を形成させることができるので、大容量のコンデンサを製造するのに最も適している。

【0013】金属微粉末の表面を酸化処理して再酸化誘電体皮膜を形成する方法としては、金属微粉末を、硫酸、硝酸、過酸化水素などの酸化剤を水に希釈した処理液、或は塩酸、酢酸などを水に希釈した処理液に浸漬して表面の状態を変化させた後空気中で加熱乾燥する方法が簡単で便利である。このような浸漬処理により、未処理の金属微粉末が空気中で酸化する温度より低い温度で表面にのみ再酸化誘電体皮膜を形成させることができ

10 素。試薬グレードの硫酸(純度98%)、硝酸(純度63%)、塩酸(純度36%)を用いる場合、500倍乃至1000倍程度に水で希釈した処理液を用いることが好ましい。酢酸を用いる場合は純分で4~5%程度含有する処理液を用いることが好ましい。処理液が濃すぎると再酸化誘電体皮膜が厚くなり、処理液が薄すぎると浸漬時間が長くなるので、いずれも好ましくない。浸漬時間が1時間程度になるように処理液の濃度を調整するのが操作上便利である。

【0014】次いで、このようにして得られた誘電粉体に有機バインダを添加し混練してペースト状にする。必要に応じて可塑剤、分散剤、溶剤などを添加しても良い。有機バインダとしては、エチルセルローズ、PVA(ポリビニルアルコール)、PVB(ポリビニルブチラール)、アクリル系ポリマ等、可塑剤としてはポリエチレングリコール、フタル酸エステル等、分散剤としてはグリセリン、オレイン酸エチル、モノオレイン酸グリセリン等、溶剤としてはアセトン、トルエン、MEK(メチルエチルケトン)、メタノール、エタノール、シクロヘキサン、水等、従来から使用されているものを使用できるが、PVBが特に好ましい。

30 【0015】上記のペーストから薄膜状のシートをつくる工程では、装置はドクターブレード法によるものが一般的である。シートの厚さは $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下とするのが適当であるが、これらに限定されるものではない。

【0016】次いで、薄膜状シートの表面に電極となる金属の微粉末を含むペーストをシート表面の所定位置に40-塗布し乾燥する。電極材料としては、従来粒界絶縁型(BL型)又は積層型(ML型)半導体コンデンサを使用されている白金、パラジウムなどはもちろん使用できるが、本発明では加熱処理温度が低いので、安価な銅合金又はニッケル合金の微粉末を適当な有機バインダに分散させたペーストを使用できる。

【0017】銅合金又はニッケル合金を含むペーストにおいて使用する有機バインダとしては、各種の樹脂を有機溶剤に溶解した状態で用いる。樹脂の物性値としては、溶剤に対する溶解性と粘度、加熱時の分解、燃焼状態、銅合金又はニッケル合金微粉末との反応性、長期の

安定性等が重要となる。有機バインダに要求される特性として、(1) 銅合金又はニッケル合金微粉末を均質に分散させ、均質で平滑な乾燥膜、燃焼膜が得られること、(2) ベーストの粘度、粘度適性がコントロール出来、最適な印刷性が得られること、(3) 適当な乾燥膜強度が得られること、(4) 燃焼過程において銅合金又はニッケル合金微粉末の焼結速度をコントロールし、緻密な燃焼膜が得られること、(5) 銅合金又はニッケル合金含有率をコントロールし、所定の燃焼膜が得られること、などが挙げられる。代表的な有機バインダとしては、アクリル樹脂フェノール樹脂、アルキッド樹脂、ロジンエスチル、各種セルロース等がある。

【0018】これらの樹脂を溶解する有機溶剤に要求される特性としては、(1) 印刷安定性が高く、乾燥段階では低温で蒸発し乾燥膜を形成できること、(2) シート・アタック性が少ないとこと、(3) ベーストの金属含有率と粘度を容易にコントロールできること、などが挙げられる。代表的な有機溶剤としては、アルコール系、炭化水素系、エーテル系、エステル系等がある。

【0019】シート表面に塗布する電極の形状としては、矩形で、その一方の端が耳のように僅かに張り出したT字形とし、積層された電極をこの耳の部分で電気的に接続するのが好適である。

【0020】次いで、シート表面の所定位置に電極となる金属、例えば銅合金又はニッケル合金の微粉末を含むベーストを塗布・乾燥したものを積層する。積層する場合、通常の積層型コンデンサの場合と同じように、内部電極がシートの一方の側に偏るように印刷されたものを交互に反対向きに積み重ね、最終的に相対する一対の極型電極になるようとする。積層数は、所望のコンデンサ容量に応じて定めれば良い。このようにして形成された積層シートを、ガラス微粉末に有機バインダを添加し混練したベーストより形成される薄膜状ガラスシートの間に挟んだ状態で圧着（プレス）する。薄膜状ガラスシートの厚さは100～500μm程度が適当である。この薄膜状ガラスシート中のガラス微粉末は次工程の加熱処理の際に溶融して積層シートの表面を覆うので、最終製品が吸湿して劣化するのを防止する。必要に応じて積層シートの側面にもガラス微粉末に有機バインダを添加し混練したベーストを塗布してもよい。

【0021】この圧着された積層シートを加熱処理することにより誘電粉体積層コンデンサが製造されるが、あらかじめ比較的低温で予備熱処理して有機バインダを飛ばしてから180～900℃の温度範囲で最終熱処理を行うことが好ましい。バインダシステムにもよるが、予備熱処理して脱バインダすることにより、デラミネーション、クラック、ひび割れなどの熱処理後に生じる欠陥を少なくすることができます。

【0022】最終熱処理は、通常空気又は不活性ガス雰囲気中で、1時間以上行う。この間に電極金属の焼き付

けが行われる。外部電極は内蔵電極と同時に焼き付けても良いし、後からメッシュにより形成しても良い。このあとリード線取り付け、外装を行って製品とする。

【0023】本発明の誘電粉体積層コンデンサは、従来使用されているパラジウムに比べて抵抗率の低い銅合金又はニッケル合金を内部電極として使用できるので、誘電正接（tan δ）が小さくなり高周波特性が向上する。

【0024】本発明の誘電粉体積層コンデンサは、半導体積層コンデンサの特性である小型大容量であることに10 加えて、積層化されているために画期的小型・大容量化が行われる。すなわち静電容量100μFの製品を得るために従来の積層型（ML型）コンデンサでは60層を必要としたのに対し、本発明の誘電粉体積層コンデンサでは20層、或はそれ以下で良い。

【0025】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【0026】

【実施例1】粒径0.5μmの鉄微粉末100重量部に対し、PbO：6.4重量%、Bi₂O₃：3.2重量%、B₂O₃：3重量%及びTi₂O₃：1重量%よりなるガラス化剤1重量部を添加し、水を加えて固形分40重量%のスラリーとしたものをサウンドミルで良く混合した後乾燥した。この微粉末を空気雰囲気中で毎時200℃の昇温速度で500℃に昇温し、この温度で2時間維持した後毎時200℃の降温速度で常温まで冷却して金属微粉末の表面にガラス化剤の誘電体皮膜（厚さ約1μm）を有する誘電粉体を得た。この誘電粉体100重量部に、バインダとしてポリビニルブチラール（PVB）20 10重量部並びに溶剤としてシンナー50重量部を添加し混練してベースト状とし、それから厚さ30μmの薄膜状シートを形成した。薄膜状シートの表面に内部及び外部電極となる銅合金を含むベーストを厚さ2μmになるように塗布した。この内部電極の形状は、前記のように幅11.5mm、長さ22.5mmの矩形で、その一方の端が耳のように長さ方向で2.5mm分、左右にそれぞれ0.75mm張り出したT字形（T字の横棒が13mm×2.5mm、T字の縦棒が幅11.5mm、長さ20.0mm）とした。乾燥した後、この内部電極の30 -耳の部分がシートの一方の側に偏るように印刷されたものを交互に反対向きに20層重ね合わせ、ガラス粉末（日本電気硝子株式会社製GA-8/500）100重量部にバインダとしてポリビニルブチラール（PVB）10重量部並びに溶剤（MEK：トルエン：メタノール=1:1:1）50重量部を添加し混練したベーストより形成した厚さ300μmのガラス粉末シート2枚の間に挟んだ状態で圧着し、その耳の部分に内部及び外部電極を接続するための電極剤ベースト（銀粉末：85重量部、PVB：10重量部及びガラス粉末GA-8/500:5重量部を混練したもの）を塗布した。この積層シ40

ートを空気雰囲気中で毎時50℃の昇温速度で280℃に昇温し、この温度で2時間維持して脱バインダーし、冷却した後切断して幅13mm、長さ22.5mmのチップとした。次いで空気中で毎時200℃の昇温速度で400℃に昇温し、この温度で2時間維持して最終熟处理を行った後毎時200℃の降温速度で常温まで冷却した。幅13mm、長さ22.5mmに切断したチップ(厚さ約0.35mm:上下のガラス層を含めた厚さ約1.0mm)状の誘電粉体積層コンデンサの特性は静電容量 $100\mu F \pm 10\%$ 、 $\epsilon_s : 7.8 \times 10^4$ 、 $\tan \delta (\%) : 0.10$ 、絶縁抵抗： $8.8 \times 10^5 M\Omega / cm^3$ 、絶縁耐圧：1800V/mmで、温度特性はB特性、電圧特性は0であった。電極材料としてニッケル合金を含むペーストを用いた場合も同様な結果が得られた。

【0027】

【実施例2】鉄微粉末の代りに粒径 $2.0\mu m$ のニッケル微粉末を用いた以外は実施例1と同様な操作で誘電粉体積層コンデンサを製造した。幅13mm、長さ22.5mmに切断したチップ(厚さ約0.35mm:上下のガラス層を含めた厚さ約1.0mm)の特性は、静電容量 $168\mu F \pm 10\%$ 、 $\epsilon_s : 8.6 \times 10^4$ 、 $\tan \delta (\%) : 0.08$ 、絶縁抵抗： $7.8 \times 10^5 M\Omega / cm^3$ 、絶縁耐圧：1600V/mmで、温度特性はB特性、電圧特性は0であった。

【0028】

【実施例3】鉄微粉末の代りに、粒径 $2.0\mu m$ の銅微粉末を用いた以外は実施例1と同様な操作で誘電粉体積層コンデンサを製造した。幅13mm、長さ22.5mmに切断したチップ(厚さ約0.35mm:上下のガラス層を含めた厚さ約1.0mm)の特性は、静電容量 $178\mu F \pm 10\%$ 、 $\epsilon_s : 9.8 \times 10^4$ 、 $\tan \delta (\%) : 0.10$ 、絶縁抵抗： $8.7 \times 10^5 M\Omega / cm^3$ 、絶縁耐圧：1580V/mmで、温度特性はB特性、電圧特性は0であった。

【0029】

【実施例4】鉄微粉末の代りに粒径 $1.0\mu m$ のアルミニウム微粉末を用いた以外は実施例1と同様な操作で誘電粉体積層コンデンサを製造した。幅13mm、長さ22.5mmに切断したチップ(厚さ約0.35mm:上下のガラス層を含めた厚さ約1.0mm)の特性は静電容量 $128\mu F \pm 10\%$ 、 $\epsilon_s : 6.8 \times 10^4$ 、 $\tan \delta (\%) : 0.07$ 、絶縁抵抗： $9.6 \times 10^5 M\Omega / cm^3$ 、絶縁耐圧：1800V/mmで、温度特性はB特性、電圧特性は0であった。

【0030】

【実施例5】粒径 $1.0\mu m$ のニッケル微粉末100重量部に対し、シリコーンオイル(信越シリコン株式会社製ジメチルシリコーンオイルKF-96:粘度 $100 cSt / 25^\circ C$) $5ml$ 及びMEK(メチルエチルケト

ン)25mlを添加してスラリーとしたものをサウンドミルで良く混合した後乾燥した。この微粉末を空気雰囲気中で毎時200℃の昇温速度で500℃に昇温し、この温度で2時間維持した後毎時200℃の降温速度で常温まで冷却して金属微粉末の表面にシリコーンオイルの誘電体皮膜(厚さ約10Å)を焼き付けた誘電粉体を得た。この誘電粉体を用いた以外は実施例1と同様な操作で誘電粉体積層コンデンサを製造した。幅13mm、長さ22.5mmに切断したチップ(厚さ約0.3.5mm:上下のガラス層を含めた厚さ約1.0mm)の特性は、静電容量 $160\mu F \pm 10\%$ 、 $\epsilon_s : 8.3 \times 10^4$ 、 $\tan \delta (\%) : 0.6$ 、絶縁抵抗： $1.5 \times 10^6 M\Omega / cm^3$ 、絶縁耐圧：1080V/mmで、温度特性はB特性、電圧特性は0であった。

【0031】

【実施例6】ニッケル微粉末の代りに粒径 $0.5\mu m$ の鉄微粉末を用いた以外は実施例5と同様な操作で誘電粉体積層コンデンサを製造した。幅13mm、長さ22.5mmに切断したチップ(厚さ約0.35mm:上下のガラス層を含めた厚さ約1.0mm)の特性は、静電容量 $186\mu F \pm 10\%$ 、 $\epsilon_s : 12.6 \times 10^4$ 、 $\tan \delta (\%) : 0.5$ 、絶縁抵抗： $1.7 \times 10^6 M\Omega / cm^3$ 、絶縁耐圧：1180V/mmで、温度特性はB特性、電圧特性は0であった。

【0032】

【実施例7】ニッケル微粉末の代りに粒径 $2.0\mu m$ のアルミニウム微粉末を用いた以外は実施例5と同様な操作で誘電粉体積層コンデンサを製造した。幅13mm、長さ22.5mmに切断したチップ(厚さ約0.35mm:上下のガラス層を含めた厚さ約1.0mm)の特性は静電容量 $178\mu F \pm 10\%$ 、 $\epsilon_s : 10.5 \times 10^4$ 、 $\tan \delta (\%) : 0.4$ 、絶縁抵抗： $1.8 \times 10^6 M\Omega / cm^3$ 、絶縁耐圧：1210V/mmで、温度特性はB特性、電圧特性は0であった。

【0033】

【実施例8】ニッケル微粉末の代りに粒径 $2.0\mu m$ の銅微粉末を用いた以外は実施例5と同様な操作で誘電粉体積層コンデンサを製造した。幅13mm、長さ22.5mmに切断したチップ(厚さ約0.35mm:上下のガラス層を含めた厚さ約1.0mm)の特性は静電容量 $188\mu F \pm 10\%$ 、 $\epsilon_s : 11.0 \times 10^4$ 、 $\tan \delta (\%) : 0.33$ 、絶縁抵抗： $1.45 \times 10^6 M\Omega / cm^3$ 、絶縁耐圧：1260V/mmで、温度特性はB特性、電圧特性は0であった。

【0034】

【実施例9】粒径 $1.0\mu m$ のニッケル微粉末100重量部に対し、有機チタン化合物(日本曹達株式会社製:アトロンNT-i-500)25ml及びMEK(メチルエチルケトン) $100ml$ を添加してスラリーとしたものをサウンドミルで良く混合した後乾燥した。この微粉

末を空気中で昇温速度で500℃に昇温し、この温度で2時間維持した後毎時200℃の降温速度で常温まで冷却して金属微粉末の表面にチタン酸化物の誘電体皮膜(厚さ約1Å)を設けた誘電粉体を得た。この誘電粉体を用いた以外は実施例1と同様な操作で誘電粉体積層コンデンサを製造した。幅13mm、長さ22.5mmに切断したチップ(厚さ約0.35mm:上下のガラス層を含めた厚さ約1.0mm)の特性は、静電容量220μF±10%、 ϵ_s : 12.5 × 10⁴、 $\tan\delta$ (%): 0.3、絶縁抵抗: 11.6 × 10⁶ MΩ/cm³、絶縁耐圧: 1240V/mmで、温度特性はB特性、電圧特性は0であった。

【0035】

【実施例10】ニッケル微粉末の代りに粒径0.5μmの鉄微粉末を用いた以外は実施例9と同様な操作で誘電粉体積層コンデンサを製造した。幅13mm、長さ22.5mmに切断したチップ(厚さ約0.35mm:上下のガラス層を含めた厚さ約1.0mm)の特性は、静電容量200μF±10%、 ϵ_s : 11.8 × 10⁴、 $\tan\delta$ (%): 0.25、絶縁抵抗: 11.5 × 10⁶ MΩ/cm³、絶縁耐圧: 1180V/mmで、温度特性はB特性、電圧特性は0であった。

【0036】

【実施例11】ニッケル微粉末の代りに粒径2.0μmのアルミニウム微粉末を用いた以外は実施例9と同様な操作で誘電粉体積層コンデンサを製造した。幅13mm、長さ22.5mmに切断したチップ(厚さ約0.35mm:上下のガラス層を含めた厚さ約1.0mm)の特性は静電容量230μF±10%、 ϵ_s : 12.8 × 10⁴、 $\tan\delta$ (%): 0.31、絶縁抵抗: 11.8 × 10⁶ MΩ/cm³、絶縁耐圧: 1260V/mmで、温度特性はB特性、電圧特性は0であった。

【0037】

【実施例12】ニッケル微粉末の代りに粒径2.0μmの銅微粉末を用いた以外は実施例9と同様な操作で誘電粉体積層コンデンサを製造した。幅13mm、長さ22.5mmに切断したチップ(厚さ約0.35mm:上下のガラス層を含めた厚さ約1.0mm)の特性は、静電容量233μF±10%、 ϵ_s : 13.0 × 10⁴、 $\tan\delta$ (%): 0.33、絶縁抵抗: 10.8 × 10⁶ MΩ/cm³、絶縁耐圧: 1080V/mmで、温度特性はB特性、電圧特性は0であった。

*

【手続補正書】

【提出日】平成5年6月16日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

* 【0038】

【実施例13】粒径1.0μmのニッケル微粉末を米酢(酢酸含有量4.5重量%)に1時間浸漬し、乾燥後空気中で昇温速度で500℃に昇温し、この温度で2時間維持した後毎時200℃の降温速度で常温まで冷却してニッケル微粉末の表面に酸化ニッケルの皮膜を設けた誘電粉体を得た。この酸化ニッケル皮膜を電子顕微鏡で観察したところ厚さ約10~20Åであった。この誘電粉体を用いた以外は実施例1と同様な操作で誘電粉体積層コンデンサを製造した。幅13mm、長さ22.5mmに切断したチップ(厚さ約0.35mm:上下のガラス層を含めた厚さ約1.0mm)の特性は静電容量128μF±10%、 ϵ_s : 7.8 × 10⁴、 $\tan\delta$ (%): 0.58、絶縁抵抗: 1.35 × 10⁶ MΩ/cm³、絶縁耐圧: 1120V/mmで、温度特性はB特性、電圧特性は0であった。

【0039】

【実施例14】粒径1.0μmのニッケル微粉末を、水で1000倍に希釈した塩酸(試薬グレード: 純度36%)に1時間浸漬し、乾燥後、空気中で昇温速度で500℃に昇温し、この温度で2時間維持した後毎時200℃の降温速度で常温まで冷却してニッケル微粉末の表面に酸化ニッケルの皮膜(厚さ約10~20Å)を設けた誘電粉体を得た。この誘電粉体を用いた以外は実施例1と同様な操作で誘電粉体積層コンデンサを製造した。幅13mm、長さ22.5mmに切断したチップ(厚さ約0.35mm:上下のガラス層を含めた厚さ約1.0mm)の特性は、静電容量110μF±10%、 ϵ_s : 8.98 × 10⁴、 $\tan\delta$ (%): 0.30、絶縁抵抗: 1.9 × 10⁶ MΩ/cm³、絶縁耐圧: 1200V/mmで、温度特性はB特性、電圧特性は0であった。なお、水で1000倍に希釈した塩酸の代りに、水で1000倍に希釈した硫酸(試薬グレード: 純度98%)又は水で1000倍に希釈した硝酸(試薬グレード: 純度63%)を用いた場合も同様な操作で誘電粉体積層コンデンサが得られた。

【0040】

【発明の効果】1) 小型で大容量の誘電粉体コンデンサが得られる。2) 安価な電極材料を使用できるのでコストが軽減される。3) 耐電圧性の優れた誘電粉体コンデンサが得られる。

【補正内容】

【0009】上記のような金属微粉末の表面に誘電体皮膜を設けた誘電粉体とする。誘電体皮膜を設ける方法として、具体的には、1) 金属微粉末の表面にガラス化剤を焼き付ける、2) 金属微粉末の表面に皮膜形成性シリ

コーンオイルを焼き付ける、3) 金微粉末の表面に皮膜形成性有機金属化合物を焼き付ける、或は、4) 金微粉末の表面を酸化処理して再酸化誘電体皮膜を形成す

る、という方法が挙げられる。以下これらについて順次詳細に説明する。